

61

Int. Cl.: C 08 f

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Deutsche Kl.: 39 b4 - 27/28

10

11

# Offenlegungsschrift 1 495 275

21

Aktenzeichen: P 14 95 275.1 (C 28868)

22

Anmeldetag: 9. Januar 1963

43

Offenlegungstag: 13. März 1969

Ausstellungspriorität: —

34

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

64

Bezeichnung: Verfahren zum gesteuerten thermischen Abbau von Thermoplasten

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Frese, Dr. Albert; König, Dr. Helmut; Zitzmann, Dipl.-Ing. Hubertus; 4370 Marl

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 18. 3. 1968

ORIGINAL INSPECTED

3. 69 909 811/1193

5/100

Unser Zeichen: O. Z. 1627

Verfahren zum gesteuerten thermischen Abbau  
von Thermoplasten

Es ist bekannt, hochmolekulare Stoffe durch Zufuhr mechanischer oder thermischer Energie in ihrer Struktur zu verändern, wobei z. B. Depolymerisation, Vernetzung oder Vergelung eintreten kann. Während man bei der Verarbeitung von natürlichem oder synthetischem Kautschuk eine Mastizierung zur erleichterten Verarbeitung vorausschicken kann, ist eine Produktzersetzung z. B. bei der Spritztechnik von Kunststoffen äußerst unerwünscht.

Zur Herstellung von dünnwandigen Körpern, wie z. B. Folien oder Flaschen aus Polyolefinen, werden niedermolekulare Polyolefine benötigt, die sich nur unter sehr großen Schwierigkeiten gewinnen lassen, da die Polymerisate häufig sogenannte Stippen oder Verschmutzungen aufweisen. Man hat daher wiederholt versucht, die leichter herzustellenden höhermolekularen Thermoplasten zu niedermolekularen Typen gesteuert abzubauen.

So hat man bereits Lösungen von Polypropylen in einem inerten Kohlenwasserstoff unter Zugabe von Dampf und Luft bzw. sauerstoffabgebenden Verbindungen bei Temperaturen von 70 bis 240°C, vorzugsweise 150 bis 200°C, behandelt. Diese Verfahren liefern zwar gleichmäßig abgebaute Produkte, jedoch ist der Aufwand an Lösungsmitteln und Reaktionsraum infolge der kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten und geringen Konzentrationen an abzubauendem Polymerisat in Lösungsmittel sehr erheblich und damit großtechnisch untragbar.

909811/1193

Des weiteren ist ein Verfahren bekannt, bei dem Polypropylen bei Temperaturen von 250 bis 350°C bzw. in Gegenwart von Sauerstoff bei Temperaturen von 150 bis 180°C abgebaut wird. Dabei treten jedoch erhebliche Schwierigkeiten auf. Einmal führt die Behandlung von Polypropylen bei Temperaturen von 250 bis 350°C sehr leicht zu Ver crackungen, die erhebliche Verschmutzungen im Endprodukt hervorrufen, während gleichzeitig ein sehr hoher Energieaufwand erforderlich ist. Zum anderen gestaltet sich die thermische Behandlung mit Sauerstoff sehr schwierig, da die gleichmäßige Verteilung des Sauerstoffs nur unvollkommen möglich ist.

Es wurde nun gefunden, daß man in einfacher Weise und unter Vermeidung der aufgezeigten Nachteile Thermoplasten gesteuert und gleichmäßig abbauen kann, wenn man die pulverförmigen, kaltverdichteten, gesinterten oder geschmolzenen Thermoplasten mit radikalbildenden Verbindungen in Mengen von 0,001 bis 10 %, vorzugsweise 0,005 bis 0,1 %, bezogen auf den Thermoplasten, innig vermischt und die pulverförmige, kaltverdichtete, gesinterte oder geschmolzene Mischung oberhalb der Zersetzungstemperatur der radikalbildenden Verbindungen behandelt.

Nach diesem Verfahren lassen sich Thermoplasten wie Polyolefine, z. B. Polyäthylen, Polypropylen, Polybutylen, Polystyrol, Mischpolymerisate aus Äthylen-Propylen, Äthylen-Butylen, Propylen-Butylen, vorzugsweise mit reduzierten Viskositäten zwischen 2 und 10 zu Polymerisaten mit reduzierten Viskositäten zwischen 1 und 4, vorzugsweise zwischen 1,5 und 3,0, reproduzierbar und gesteuert abbauen. Als radikalbildende Verbindungen eignen sich z. B. Peroxyde, Azoverbindungen, Persäuren und deren Salze, vorzugsweise solche Verbindungen, wie z. B. Di-tert.-butylperoxyd, Laurylperoxyd, Kaliumpersulfat und Azodisobuttersäuredinitril, deren Zersetzungstemperaturen unterhalb 200°C liegen. Verbindungen wie Benzoylperoxyd gestatten einen besonders schonenden Abbau bereits bei Tem-

909811/1193

ORIGINAL INSPECTED

peraturen von 60 bis 120°C. Es empfiehlt sich, diese Verbindungen so auszuwählen, daß die Verarbeitungstemperaturen wenig oberhalb deren Zersetzungstemperaturen liegen. Zur weiteren Erniedrigung der Abbau-temperaturen empfiehlt es sich, den radikalbildenden Verbindungen Sensibilisatoren wie Schwermetallverbindungen, z. B. Eisen-(II)-sulfat, zuzugeben. Als Stabilisatoren kommen phenolische Antioxydantien, schwefel- oder stickstoffhaltige Verbindungen, wie z. B. Jonol, n-Stearoyl-p-aminophenol, Diamin, in Mengen von 0,01 % bis 1,0 % in Betracht. Diese Stabilisatoren, ebenso wie die radikalbildenden Verbindungen können als Feststoffe, als Suspensionen oder als Lösungen zugesetzt werden. Weiterhin kann der zu verarbeitende Thermoplast übliche Zusätze, wie z. B. Weichmacher, Extender, Füllstoffe und Gleitmittel, enthalten.

Der Grad des Abbaus und die Abbaugeschwindigkeit sind dabei in erster Linie von der Menge und Art der radikalbildenden Verbindungen sowie von den angewandten Temperaturen abhängig; und zwar beeinflussen in erster Näherung die Menge bzw. die bei der betreffenden Temperatur vorliegenden Anteile an freien Radikalen und die Art der radikalbildenden Verbindungen den Abbaugrad, während die Abbaugeschwindigkeit von der Temperatur bestimmt wird. Es hat sich gezeigt, daß es für die Durchführung des Verfahrens ohne Bedeutung ist, ob man die radikalbildenden Verbindungen als Flüssigkeit bzw. Feststoff in reiner Form oder gelöst, emulgiert bzw. dispergiert verwendet. Ebenso ist auch der genaue Zeitpunkt der Zugabe vor Reaktionsbeginn ohne Einfluß. Ferner ist es möglich, bereits stabilisierte Polymerisate abzubauen. Man kann aber auch den Stabilisator erst nach dem Abbau zugeben. Weiterhin kann der Abbau durch plötzliches Abkühlen unterbrochen und durch späteres Erhitzen fortgesetzt werden. Darüber hinaus wird der Abbau nicht beeinflusst, wenn in dem abzubauenden Polymerisat noch Mengen von bis zu ca. 5 % inerte Lösungsmittel, bezogen auf das Polymerisat, enthalten sind, die vor oder während der Reaktion etwa im Vakuum entfernt werden können. Der Abbau kann sowohl im geschmolzenen als auch im pulverförmigen bzw. gesinterten Zustand vorgenommen werden; dagegen wirkt sich die An-

wesenheit von Luftsauerstoff auf die Reproduzierbarkeit störend aus, da die anwesende aktive Luftmenge sehr schlecht bestimmbar ist. Es empfiehlt sich daher, weitgehend unter Luftabschluß bzw. unter inerten Gasen, z. B. Stickstoff, Argon, Lösungsmitteldämpfen, zu arbeiten.

Entsprechend den geschilderten optimalen Bedingungen läßt sich das Verfahren vorzugsweise in einem Extruder durchführen. In Anbetracht der damit zu verwirklichenden kurzen Verweilzeiten und der großen Scherkräfte kann das abzubauen Polymerisat in einfacher Weise sehr schnell auf die erforderlichen Temperaturen gebracht und sodann unmittelbar nach erfolgtem Abbau wieder abgekühlt werden.

Auf diese Weise ist es möglich, den mit sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeit ablaufenden Abbau sicher zu beherrschen.

Das vorliegende Verfahren soll anhand einer bevorzugten Ausführungsform im folgenden näher erläutert werden. Wie aus der Abbildung hervorgeht, weist die Schneckenwelle 1 des Extruders folgende Gewinde auf, die aufgeschnitten oder als Buchsen aufgeschoben sind:

1. Die Einzugsprofile (2) mit großer Steigung,
2. die Kompressionsprofile (3) mit kleiner Steigung,
3. die Stauprofile (4),
4. die Entgasungs- und Ausstoßprofile (5) mit großer Steigung.

Der abzubauen Thermoplast wird durch den Stutzen (6) in den Extruder eingeführt, von den Einzugsprofilen (2) erfaßt und ins Gehäuse (7) transportiert. Durch den Stutzen (8) wird die radikalbildende Verbindung zugegeben. Die beiden Stoffe werden zu den Kompressionsprofilen (3) gefördert, innig miteinander vermischt und dort sowohl durch die Knet- und Mischwirkung des Extruders als auch durch von außen zugeführte Wärme auf Reaktionstemperatur gebracht. Dabei kann das

Polymerisat aufgeschmolzen oder als Pulver bzw. Sintergut vorliegen. Nach beendetem Abbau wird durch den Stutzen (9) der Stabilisator zugegeben, um das Polymerisat gegen weitere Veränderungen zu schützen. Die Stauscheiben (4) führen zur Bildung eines Produktpfropfens, der den Reaktionsraum (10) von der Ausgasekammer (11) abtrennt. In dieser Kammer (11) wird das Polymerisat von restlichen Lösungsmittelmengen, gegebenenfalls unter Vakuum, befreit, bevor es durch die Lochplatte (12) gedrückt und so zu definierten Profilen verformt wird, die anschließend z. B. zu Granulat geschnitten werden.

Dieses Verfahren kann in verschiedener Weise sinnvoll variiert werden. So ist es z. B. möglich, das abzubauende Polymerisat als trocknes oder feuchtes Pulver sowie als Suspension zu verarbeiten. In letzterem Falle wird der Feststoff vor der Zugabe der radikalbildenden Verbindung von der Hauptmenge des Lösungsmittels abgetrennt. Die radikalbildende Verbindung wie auch der Stabilisator können zusammen oder einzeln direkt dem abzubauenden Polymerisat zugegeben werden.

Neben einem Ein- oder Mehrschneckenextruder sind zur Durchführung des Verfahrens Kneter, Schmelzkessel oder Sintermischer geeignet. Das Verfahren läßt sich sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchführen.

#### Beispiel 1

In einem Doppelschneckenextruder mit einem Wellendurchmesser von 32 mm und einer Drehzahl von 10 UpM wird Polypropylen mit einer reduzierten Viskosität von 5,5 bei einer mittleren Verweilzeit von 1 Minute und einer Wandtemperatur von 230°C abgebaut. Als radikalbildende Verbindungen dienen Di-tert. -butyl-peroxyd, Lauryl-peroxyd, Benzoylperoxyd und Kaliumpersulfat, die jeweils als 10 %ige Lösung in Hexan in Mengen von 0,005, 0,01 und 0,02 Gewichtsprozent, bezogen auf Polymerisat, zugegeben werden. Die Versuchs-

909811/1193

ORIGINAL INSPECTED

ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengetragen:

T a b e l l e 1

Radikalbildende Verbindung	Verringerung der reduzierten Lösungsviskosität in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge der radikalbildenden Verbindung			
	0 %	0,005 %	0,01 %	0,02 %
Di-tert. -butyl-peroxyd	4,9	3,5	2,9	2,1
Laurylperoxyd	4,9	4,1	3,6	2,8
Benzoylperoxyd	4,9	3,3	2,6	2,1
Kaliumpersulfat	4,9	4,2	3,9	3,7

Die angegebenen Werte für die reduzierte Viskosität der untersuchten Produkte basieren auf Viskositätsmessungen einer Lösung von 0,1 g des Thermoplasten/dl Decalin bei 135°C.

Beispiel 2

In einem Schmelzkessel von 10 l Inhalt wird das Polymerisat mit 0,01 % Benzoylperoxyd erhitzt, wobei der eigentliche Abbau ca. 5 Minuten erfordert.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengetragen:

T a b e l l e 2

Art des Polymerisats	Abbau-Temperatur	Reduzierte Viskosität	
		vor dem Abbau	nach dem Abbau
Polybutylen	160°C	4,5	2,4
Polyäthylen	180°C	3,2	1,4
Polyäthylen	180°C	20	1,6
Mischpolym. Äthylen-Butylen (95 : 5)	180°C	3,6	3,2
" Äthylen-Propylen (95 : 5)	180°C	2,6	2,3
" Propylen-Butylen (95 : 5)	200°C	4,5	3,3

ORIGINAL INSPECTED

909811/1193

### Beispiel 3

Wie im Beispiel 2 wird Polypropylen mit einer reduzierten Viskosität von 5,5, dem 0,05 % Azodisobuttersäuredinitril zugegeben ist, 10 Minuten unter Stickstoff auf 190°C erhitzt. Man erhält ein Polypropylen mit einer reduzierten Viskosität von  $3,0 \pm 0,1$ . Wird die Behandlung mit 0,05 % Azodisobuttersäuredinitril bei 190°C unter Luft durchgeführt, so erhält man ein Polypropylen mit einer reduzierten Viskosität von  $2,0 \pm 0,4$ . (Die erheblich schwankenden Werte beim Abbau unter Luft zeigen den schlecht kontrollierbaren Einfluß des aktiven Luftsauerstoffs.)

### Beispiel 4

In einem Sintermischer von 200 l Inhalt, der mit einem schnellaufenden Rührer von 1700 UpM ausgerüstet ist, werden 25 Gewichtsteile Polypropylen mit einem bei 190°C gemessenen  $I_5$ -Wert von 1,0 (Schmelzviskosität bei einer Belastung von 5 kg nach ASTM D 1238-57 T) und einer reduzierten Viskosität von 4,8 ca. 7 Minuten bei 113°C gesintert, unmittelbar danach in einen Kühlmischer auf 30°C abgekühlt und gleichzeitig mit 0,03 % Dilaurylthiodipropionat und 0,03 % Calciumstearat stabilisiert. Das erhaltene Sintergut hat einen  $I_5$ -Wert von 1,5 und eine reduzierte Viskosität von 4,5.

Bei Verarbeitung des gleichen Gemisches, dem noch 0,02 % Benzoylperoxyd zugegeben wurden, erhält man ein Sintergut mit einem  $I_5$ -Wert von 10,7 und eine reduzierte Viskosität von 3,2.

### Patentansprüche

1. Verfahren zum gesteuerten thermischen Abbau von Thermoplasten, dadurch gekennzeichnet, daß man die pulverförmigen, kaltverdichteten, gesinterten oder geschmolzenen Thermoplasten mit radikalbildenden Verbindungen in Mengen von 0,001 bis 10 %, vorzugsweise 0,005 bis 0,1 %, bezogen auf die Thermoplasten, innig vermischt und die pulverförmige, kaltverdichtete, gesinterte oder geschmolzene Mischung oberhalb der Zersetzungstemperatur der radikalbildenden Verbindungen behandelt.

909811/1193



2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Abbau bei Temperaturen von 60 bis 300°C, vorzugsweise unterhalb 150°C, durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Abbau vor Erzielung des gewünschten Abbaugrades durch Temperaturerniedrigung abbricht und erst bei der Weiterbearbeitung fortsetzt.

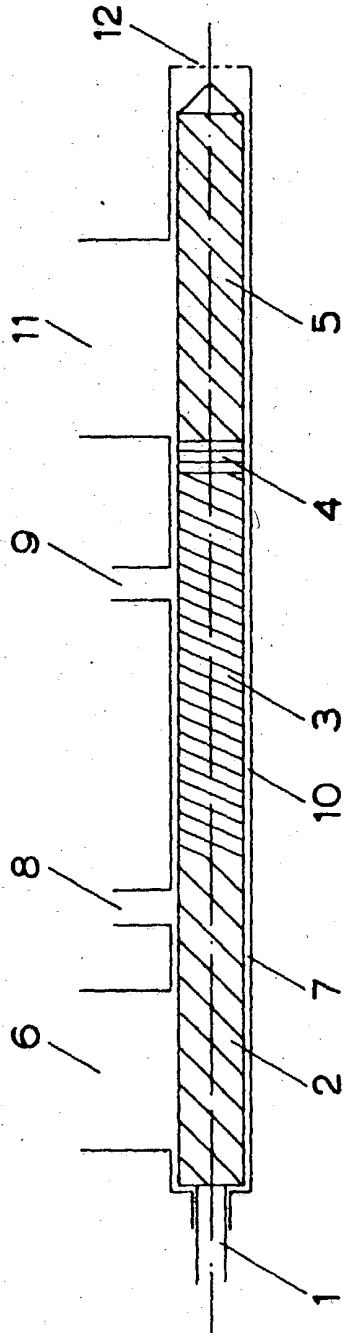
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Abbautemperatur durch Zugabe von Sensibilisatoren weiter verringert.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Abbau in einem Extruder durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Abbau in einem Sintermischer durchführt. *fh*

1495275

q



909811/1193